

DETERGENT COMPOSITION

Patent Number: JP59135293

Publication date: 1984-08-03

Inventor(s): OOTANI TADATERU; TOSAKA MASAKI; SAITOU SHIYOUJI

Applicant(s): KAO CORP

Requested Patent: JP59135293

Application

Number: JP19830008504 19830121

Priority Number(s): JP19830008504 19830121

IPC Classification: C11D3/37

EC Classification:

Equivalents: JP1792760C, JP5000439B

Abstract

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59-135293

⑤ Int. Cl.³
C 11 D 3/37

識別記号

庁内整理番号
6660-4H

⑩ 公開 昭和59年(1984)8月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 洗浄剤組成物

⑥ 特願 昭58-8504

⑦ 出願 昭58(1983)1月21日

⑧ 発明者 大谷直暉

船橋市山手2丁目9番1-105

⑨ 発明者 登坂正樹

船橋市行田町8

⑩ 発明者 斎藤省治

船橋市行田町8

⑪ 出願人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁

目14番10号

⑫ 代理人 弁理士 古谷馨

明細書

1. 発明の名称

洗浄剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. カチオン性ビニルモノマー単位、アニオン性ビニルモノマー単位及びノニオン性ビニルモノマー単位からなり、カチオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上、アニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上、及びノニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上含む両性共重合ポリマーを含有することを特徴とする洗浄剤組成物

2. カチオン性ビニルモノマー単位とアニオン性ビニルモノマー単位とのモル比が1:2～2:1であり、カチオン性ビニルモノマー単位とアニオン性モノマー単位の合計とノニオン性ビニルモノマー単位とのモル比が9:0～1:0～2:0:8:0である特許請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物

3. 洗浄成分として一種以上の界面活性剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は特定の両性ポリマーを含有する洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとを共重合して得た、特定の両性ポリマーを含有せしめることによつて、洗浄性能が大幅に向上した洗浄剤組成物に関する。

従来、ポリマーは種々の目的で洗浄剤系の添加剤として用いられてきた。たとえば、増粘剤、安定化剤、保護コロイド剤、ビルダー、柔軟剤、カプセル化剤、潤滑剤、バール化剤、皮膚及び毛髪保護剤等として、洗浄剤に添加した系は知られている。併しながらそれらの用い方は、高分子の特性として一般に認識されてきた性質を単に利用したものにすぎなかつた。

ところが、本発明者らは洗浄剤系へのポリマ

この新規な応用に關し検討するうちに、驚くべきことに、特定のポリマーが、特に界面活性剤と共に共存することにより、洗浄剤組成物の洗浄性能等を大幅に向上せしめ得る事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はカチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとの共重合により得られる、特定の両性ポリマーを洗浄剤組成物中に含有せしめてなるものであるが、その洗浄効果からみて、本発明における両性ポリマーの効果は、分散効果等の従来知られている洗浄とは直接関係のない高分子界面活性剤の効果とは、全く異質のものである。

即ち本発明に使用される両性共重合ポリマーはカチオン性ビニルモノマー単位、アニオン性ビニルモノマー単位及びノニオン性ビニルモノマー単位からなり、カチオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上、アニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以

上及びノニオン性ビニルモノマー単位を少なくとも10モル%以上含む両性共重合ポリマーである。

上記本発明にかかる両性ポリマーは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとを共重合させることにより得られる。これらの両性ポリマーは公知の方法で製造され得る。即ち溶媒として水又は低級アルコールが一般的に使用され、開始剤としてはペルオキソ二硫酸カリウムやペルオキソ二硫酸カリウム-亜硫酸水素ナトリウム、過酸化水素- Fe^{2+} 系、アソビスイソブチロニトリル等が用いられ得る。得られた共重合体はそのままか、精製して使用される。精製方法としては、透析法や再沈殿法がある。

本発明の共重合両性ポリマーはカチオン性ビニルモノマー構造単位とアニオン性ビニルモノマー構造単位とノニオン性ビニルモノマー構造単位とからなり、各構造単位を夫々少なくとも10モル%以上含有する分子量1,000~

3,000,000の両性ポリマーであつて、アニオン性ビニルモノマー単位とカチオン性ビニルモノマー単位との比がモル比で $2/1$ ~ $3/1$ で、カチオン性ビニルモノマーとアミオン性ビニルモノマーの合計とノニオン性ビニルモノマーとの比が $90/10$ ~ $20/80$ (モル比)であることが好ましい。本発明に用いる上記ポリマーは例えば上記アニオン性ビニルモノマーとカチオン性ビニルモノマーとノニオン性ビニルモノマーとの所定の割合の混合物を水もしくは低級アルコール等の溶媒中で重合開始剤を用い通常窒素気流下で重合せしめて得られる。重合温度は一般に室温~90°Cで、2~24時間反応を行ない、好ましくは3,000~1,000,000の分子量の共重合体が得られる。又得られた重合体はアルカリ金属水酸化物、アシモニア、或はアルカノールアミンを反応させて塩とすることも出来る。

使用するアミオン性モノマーとしては、重合性不飽和基を有するアミオン性モノマーの全て

が適用され得る。例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、アコニット酸、ヒドロキシアクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

使用するカチオン性モノマーも、重合性不飽和基を有するものであればよく、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、ジメチルアミノメチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ジプロピルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド、アリルジメチルアミン、アリルジエチルアミン、アリルジプロピルアミン、メタアリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミン、メタアリルジプロピルアミン及びこれら等のメチル、エチル又はプロピル化物等の4級化物が挙げられる。

使用するノニオン性モノマーとしては、重合

性不飽和基を有するノニオン性モノマーの全てが適用され得る。例えばアクリル酸メチル、エチル及びブチルの如きアクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸メチル、エチル及びラウリルの如きメタアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸及びメタアクリル酸のヒドロキシエチルエステルの如きアクリル酸及びメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、酢酸ビニルの如きビニルアルコールの脂肪酸エステル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ステレン、ビニルビロリドン、イタコン酸エステル、アコニット酸エステル、無水マレイン酸エステル、スマール酸エステル等が挙げられる。

以上のカチオン性モノマー、アニオン性モノマー及びノニオン性モノマーは夫々2種以上選ぶことが出来る。

本発明の洗浄剤組成物は上記両性ポリマーを一般に0.01～1.0重量%、好ましくは0.05～5%含有する。

のカチオン性界面活性剤、アルキルイミダゾール誘導体、ジメチルアルキルベタイン、ジメチルアルキルスルホベタイン等の両性界面活性剤等が挙げられるが、本発明に係る両性ポリマーはこれらの界面活性剤に対し0.02～5.0重量%、好ましくは0.25～2.5重量%の割合で使用される。尚界面活性剤量は洗浄剤の使用目的に応じて適当量が使用出来、本発明の実施に当つては界面活性剤を使用しないこともあり得る。

尚本発明の洗浄剤組成物のその他の成分としてはモノアルコール、ジアルコール、グリセリン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤、ベンゼンスルホン酸塩、バラトルエンスルホン酸塩、メタキシレンスルホン酸塩、尿素等のヒドロトロープ剤、キレート剤、防腐剤、色素、香料、紫外線吸収剤、酸化安定剤、潤滑剤、増粘剤等が使用される。又本発明の洗浄剤組成物の形態は水を加えて液体洗剤とするのが一般的であるが、固体洗浄剤とすることも出来

又洗浄剤組成物中には洗浄成分として界面活性剤を含有するが、本発明で用いることのできる界面活性剤は通常のアニオン性、非イオン性、カチオン性、両性界面活性剤が、その使用目的に応じて使用される。かかる界面活性剤としてはアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルフアオレフィンスルホン酸塩、アルカシスルホン酸塩、アルキルグリセリルエーテルスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルザルコシネート、アルキルポリオキシエチレンカルボキシメチル化物の塩、アルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪酸ジエタノールアミド、ジメチルアルキルアミノオキシド、アルキルポリオキシエチレン、アルキルアリールポリオキシエチレン等の非イオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル-(N-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム塩等

る。

本発明の洗浄剤組成物は、金属、機械、船舶、織物、ガラス器具、食品、食器、繊維、家庭用品等の洗浄剤及びシャンプー基材として使用出来る。かかる洗浄剤に要求される性能としては洗浄力、増泡性、すすぎ性(泡ぎれ性、手の感触等)等があげられるが、本発明に於ては両性ポリマーの添加量が増す程洗浄力等の性能が顕著に向上する。併しながら余り大量に添加すると安定性、粘度等の製品物性に悪影響を及ぼす懸れがある。

以下本発明を両性ポリマーの合成例及び実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

合成例1～5

攪拌機、遮流冷却器、窒素ガス導入管および温度計を備えた1ℓのフラスコにエタノール300g、ジメチルアミノエチルメタクリレート15.6g、アクリル酸72g、メタクリル酸メチル100gを仕込み、攪拌下、室温で30

分間系内窒素置換の後、エタノール 2,00 g に溶解したアゾビスイソブチロニトリル 2.5 g を添加した。系を 78 ℃まで昇温し、さらに 10 時間反応させた。次で反応混液を室温まで冷却し、約 3 カ月のアセトン中に注いで沈殿してくるポリマーをろ別する。減圧乾燥後の重量は 321 g であり、重合收率は 98 % であった。

以上の合成例 1 と全く同様にして次の第 1 表に示すカチオン性モノマーとアニオン性モノマーとノニオン性モノマーとを同表に示す仕込モル数で共重合させた。

第 1 表

合成 例名	カチオン性 モノマー	アニオン性 モノマー	ノニオン性 モノマー	カチオン/アニオン/ ノニオンの仕込モル数
1	DMAEMA	AA	MMA	1/1/1
2	TMAEMA	AA	LEMA	1/1/1
3	DEAEMA	MA	HEMA	1/1/1
4	EDMAEMA	MA	AAm	1/1/1
5	DMAEMA	MA	AN	1.5/0.9/0.6

25 cm² に塗布したものを洗剤 10 g、水 20 g をしみ込ませたスポンジでこすり洗いし、もはや皿より牛脂が滑順に取れなくなる迄の洗浄された皿の枚数をもつて示す。

□ 起泡力

汚れ成分として市販のバターを洗剤濃度 0.5 % の洗剤溶液に 0.1 % 添加した時の起泡力を測定する。測定法は直徑 5 cm のガラス内筒にバターを添加した上記洗剤溶液 400 cc を入れ、10 分間回転搅拌を行ない、停止直後の泡高を測定する。

△ 水はじき

市販の 200 ml のガラスコップをクレンザー等で良く洗い、水がはじかない事を確認した後、イオン交換水ですすぎ乾燥させる。このコップに 1 % 水溶液 150 ml を入れ、30 分間回転搅拌を行なつた後、水溶液を流す。次にコップに水道水 200 ml を入れ、30 秒静置後水を流す。これを 3 回繰返す。4 回目に水を流した時の水はじき真合及び 1 日放置後

第 1 表中の略号の説明

AA	アクリル酸
MA	メタアクリル酸
DMAEMA	ジメチルアミノエチルメタアクリレート
DEAEMA	ジエチルアミノエチルメタアクリレート
TMAEMA	DMAEMA の塩化メチルによる四级化物
EDMAEMA	DMAEMA のジエチル硫酸による四级化物
MMA	メタアクリル酸メチル
LEMA	ラウリルメタクリレート
HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート
AAm	アクリルアミド
AN	アクリロニトリル

以下、第 1 表に示した合成例 1 ~ 5 のポリマーを洗浄剤組成物中に用いた実施例を示すが、実施剤中の洗浄剤の諸性能の試験法は次の如くである。

< 試験法 >

① 洗浄力

牛脂に指示薬としてスタンⅢ(赤色色素)を 0.1 % 添加し、この 5 g を磁性の皿(直徑

のコップの仕上り状態を観察する。

⇒ すすぎ

洗剤濃度 0.25 % (温度 20 ℃) の水溶液 100 cc を 500 cc 分液ロートに採り、一定回数をうする。液を流し出し泡量を測定する。次にすすぎ水 50 cc (温度 20 ℃) を流し込み、分液ロートをゆつくり 10 回転させる。これを繰返し、泡が消滅するまでの回数を求めるすすぎ回数とする。

実施例 1

直鎖アルキルベンゼンスルホネート	20 wt%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5
ポリマー	1
水	バランス

の配合を液体洗剤をつくり、その洗浄力、起泡力、すすぎ性を測定した。その結果を第 2 表に示す。

実施例 2

$\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}-\text{CH}_3^+ \text{Cl}^- \\ \\ \text{OH}_3 \end{array} \right\}$	5 wt%
ポリマー	0.5
エタノール	2
水	バランス

の配合で液体洗剤をつくり、その水はじきテストを行なつた。その結果を第3表に示す。

第3表

ポリマー	水はじき
なし	大変はじく
合成例1	はじかない
,	,
,	,
,	,

実施例 3

<泡の嗜好性の試験方法>

女性30名により、洗浄力試験方法と同様の方法で洗浄した際の泡の嗜好性をA、B2種の

洗浄剤組成物の一対比較法で調査した。

評価法 +2 Aが好き

+1 Aがやゝ好き

0 どちらとも言えない

-1 Bがやゝ好き

本発明洗浄剤組成物(A)の配合は次の如くであり。比較洗浄剤組成物(B)はこの配合でポリマーを含まないものであつた。

アルキルエーテルサルファート	20 wt%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5
エタノール	5
ポリマー	0.3
水	バランス

試験結果を第4表に示す。

第4表

洗浄剤(A)	+2	+1	0	-1	-2	洗浄剤(B)	判定
ポリマー 合成例1	11	13	4	2	0	(名)	ポリマー なし (A)は(B)に對 して+33
ポリマー 合成例2	8	10	7	4	1	,	+20
ポリマー 合成例3	10	7	8	5	0	,	+22

出願人代理人 古 谷 駿